

JP402026894A

Jan. 29, 1990

L5: 22 of 32

METHOD AND DEVICE FOR SYNTHESIZING DIAMOND IN VAPOR PHASE

INVENTOR: KURIHARA, KAZUAKI
APPLICANT: FUJITSU LTD
APPL NO: JP 63172590
DATE FILED: Jul. 13, 1988
INT-CL: C30B29/04

ABSTRACT:

PURPOSE: To grow a thick film on a large-area substrate by using a meshy metallic electrode permeable to gases as the anode, and arranging the substrate placed on a water-cooled substrate holder in the vicinity of the outside of the anode.

CONSTITUTION: A water-cooled molybdenum disk is arranged in the device for synthesizing **diamond** in a vapor phase as the cathode 13, a tungsten mesh is used as the anode 14, and the **distance** between both **electrodes** is controlled to about 10mm. A substrate 17 (silicon wafer) is then placed on the water-cooled substrate holder 16, a chamber 12 is evacuated to about 2×10^{-3} Torr, and gaseous H_2 and CH_4 as the gaseous reactants are introduced from a gas inlet pipe 18 to hold the chamber 12 at about 200 Torr. A current is applied between the electrodes from a power source 15 to **discharge** a positive column 20, and the substrate 17 is approached to the anode 14 to a position about 2 mm away from the anode 14. The substrate 17 is then slowly moved in all directions to synthesize **diamond** for about 10 hr, and a **diamond** film having about 300 μm thickness is synthesized on the whole surface of the substrate 17 of about 30nm square.

⑤ Int. Cl.¹

C 30 B 29/04

識別記号

庁内整理番号

8518-4G

④ 公開 平成2年(1990)1月29日

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全1頁)

⑥ 発明の名称 ダイアモンドの気相合成方法および装置

⑦ 特 願 昭63-172590

⑧ 出 願 昭63(1988)7月13日

⑨ 発 明 者 栗 原 和 明 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社 内

⑩ 出 願 人 富士通株式会社 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

⑪ 代 理 人 弁護士 青 木 朗 外4名

明 細 書

1. 発明の名称

ダイアモンドの気相合成方法および装置

2. 特許請求の範囲

1. 対向電極間に直流電圧を印加し、グローアーク移行領域の放電をおこし、水素および炭素を含有するガスからダイアモンドを合成する方法において、電極をメッシュ状金属電極としてガス透過可能にし、水冷基板ホルダに搭載された基板を該電極の外周近傍に配置し、ダイアモンド膜を該基板上に成長させることを特徴とするダイアモンドの気相合成方法。

2. 真空系に接続されたチャンバと、該チャンバ内に対向して配置された電極および電極と、該電極および電極間にグローアーク移行領域の放電をおこす直流電源と、ダイアモンド膜を成長させることとなる基板と、該基板を搭載する基板ホルダと、反応ガスを前記チャンバ内に流入させるガス導入管とからなるダイアモンドの気相合成装置において、前記電極 (11) がメッシュ状金属電極

であって、前記電極 (13) と前記基板 (17) との間で該基板 (17) の近傍に配置されていることを特徴とするダイアモンド気相合成装置。

3. 発明の作用と効果

(要 旨)

直流プラズマ CVD 法によるダイアモンド膜の気相合成方法および装置に関する。

ダイアモンド気相成長中の放電状態を安定に維持しおよび大面積の基板上に薄いダイアモンド膜を成長させることを目的とし、

対向電極間に直流電圧を印加し、グローアーク移行領域の放電をおこし、水素および炭素を含有するガスからダイアモンドを合成する方法において、電極をメッシュ状金属電極としてガス透過可能にし、水冷基板ホルダに搭載された基板を該電極の外周近傍に配置し、ダイアモンド膜を該基板上に成長させるように構成する。

(産業上の利用分野)

本発明はダイアモンドの気相合成に関する。より

詳しくは、直流プラズマCVD法によるダイヤモンド膜の気相合成方法および装置に関する。

ダイヤモンド膜は、熱伝導率が2000W/°Kであって、銅の4倍にも相当し、しかも、硬度および延性もすぐれており、半導体素子用のヒートシンク、回路基板の材料として、理想的な材料である。また、広い波長範囲にわたり透光性にすぐれており、光学材料としてもすぐれている。さらに、ダイヤモンドはバンドギャップが5.45eVと広く、キャリア移動度の高い半導体であるので、高温トランジスタ、高速トランジスタなどの高性能デバイスとしても注目されている。

(従来の技術)

ダイヤモンド膜を基板上に気相合成する方法としては、熱フィラメントCVD法、高周波CVD法、マイクロ波CVD法、電子束CVD法などがあり、成膜（成長）速度が比較的高い方法として直流プラズマCVD法がある（例えば、

K. Suzuki, A. Sawabe, M. Tasuda and T. Inuzuka :

し、図2図に示すように、増光管が形成する。この状態で、基板6上にダイヤモンド膜を成長させるわけである。

(発明が解決しようとする課題)

上述した装置でのダイヤモンド膜形成においては、基板ホルダ3上に固定されている基板6が増光管3の一部となっているために、電極体であるダイヤモンド膜が厚く成長すると、放電状態が変化したり、さらには放電が停止したりする。また、基板の大型化（すなわち、ダイヤモンド膜の形成を大きくすること）は容易ではない。

本発明の課題は、ダイヤモンド気相成長（合成）中の放電状態を安定（一定）に維持できるようにすることである。

また、本発明の別の課題は、大型の基板に厚いダイヤモンド膜を成長させることである。

(課題を解決するための手段)

上述の課題が、対向電極間に直流電圧を印加し、

Growth of diamond thin films by dc plasma chemical vapor deposition, Appl. Phys. Lett. 50 (12), 23 March 1987 照)。

従来の直流プラズマCVD法のダイヤモンド気相合成装置は、図2図に示すように、真空ポンプなどの排気系に接続されたチャンバ1と、チャンバ1内に対向して配置された増光管2および基板ホルダを兼ねた増光管3と、これら電極間にグローアーク移行領域の放電をおこす直流電源4と、水素ガスおよびメタンなどの炭化水素ガスの反応ガスをチャンバ1内に導入させるガス導入管5とからなる。増光管である基板ホルダ3は、その上にダイヤモンド膜を成長させる基板6が搭載されている。そして、増光管2および増光管3は冷却水7で冷却されている。

このダイヤモンド気相合成装置では、チャンバ1内を減圧状態にし、ガス導入管5から水素ガスとメタン(CH₄)ガスを導入し、直流電源4からの電圧を増光管2および増光管3（基板6）の対向電極間に印してグローアーク移行領域の放電をおこ

グローアーク移行領域の放電をおこし、水素および炭素を含むガスからダイヤモンドを合成する方法において、増光管をメタンの炭化水素電極としてガス透過可能にし、水冷基板ホルダに搭載された基板6を増光管の対向電極に配置し、ダイヤモンド膜を該基板上に成長させることを特徴とするダイヤモンドの気相合成方法によって達成される。

また、上述の課題が、排気系に接続されたチャンバ1と、該チャンバ1内に対向して配置された増光管2および増光管3と、該増光管および増光管3にグローアーク移行領域の放電をおこす直流電源4と、ダイヤモンド膜を成長させることとなる基板と、該基板を搭載する基板ホルダと、反応ガスを前記チャンバ1内に導入させるガス導入管5とからなるダイヤモンドの気相合成装置において、前記増光管2と前記基板6との間で該基板の対向に配置されていることを特徴とするダイヤモンド気相合成装置によっても達成される。

(作 用)

本発明のダイヤモンド気相合成は直流プラズマCVD法において陽極を基板と分離しかつメッシュ状金属にして、基板上に成長したダイヤモンド膜が放電状態に発光を与えることなく、メッシュ状金属電極を反応ガスが通過して基板上のダイヤモンド膜成長が連続進行する。さらに、基板を移動している基板ホルダーを移動にすることによって、陽極下方で基板を移動させながらダイヤモンド膜成長を行なうことで大型膜基板への膜成長が可能となる。

(実施例)

以下、添付図面を参照して本発明の実施例例によって本発明を詳しく説明する。

第1図は、本発明に係る直流プラズマCVD法ダイヤモンド気相合成装置の概略図である。

この装置は真空ポンプの排気口につなぐ排気管11のついたチャンバ12を備え、その中に水冷陽極13が固定配置されている。陰極14は

向して所定距離でメッシュ状金属電極の陽極14が固定配置されている。これら陽極13および陽極14が直流電源15に接続されている。この場合には、水冷基板ホルダー16がマニピュレータとして少なくとも前後・左右に移動できるようになっており、ホルダー16上に搭載した基板17を移動させることができる。そして、基板17がメッシュ状陽極14の下側近傍に存在するようになっている。反応ガスである水素ガスと炭化水素ガスとをチャンバ12内に導入させるガス導入管18がチャンバ12に取り付けられかつ陽極13および基板ホルダー16が冷却水19で冷却されている。

陽極のメッシュ状金属電極14はタングステン、セリブデンなどでできている。ダイヤモンド膜が成長する基板17はシリコン、セリブデンなどである。

この合成装置でダイヤモンド膜を形成するには、従来の合成装置と同様に、チャンバ12内を減圧状態にし、ガス導入管18から反応ガスを導入し、直流電源15からの電流を陽極13およびメッ

シュ状陽極14間に流してグローアーク放電領域の放電を起こし、第1図に示すように、陽極13より発生させる。この陽極13の一端は陽極13部だけでなく基板17部にも広がって発生し、この状態で基板17上にダイヤモンド膜を成長させることができる。この成長時に、基板ホルダー16を前後・左右に移動させてその上の基板17も移動させるならば、メッシュ状陽極のメッシュよりも大きな面積の基板17上にダイヤモンド膜を形成することができる。

実施例1

第1図に示した装置のダイヤモンド気相合成装置において、陽極13を水冷セリブデン電極（直径20mm）とし、陽極14をメッシュ状タングステン（金網）（直径20mm）とし、これら両電極間距離を10mmとした。基板ホルダー16はその頂部をセリブデンより2mmで、前後・左右にそれぞれ20mmかつ上下に10mm移動できるマニピュレータを用いた。

基板ホルダー16にシリコン（20mm×20mm×0.5mm）の

シリコン（10mm×10mm）を搭載し、チャンバ12内を真空ポンプ（図示せず）にて2×10⁻² Torrまで排気した後に、ガス導入管18より水素（100%）ガス（100%）およびメタン（10%）ガス（2%）の反応ガスを流し、チャンバ12内圧力を200 Torrに保持した。直流電源15より電圧12kVで5Aの電流を両電極間に流して放電を起こして陽極13より発生させた。放電が安定してから、基板ホルダー16であるマニピュレータによってシリコン基板17をメッシュ状陽極14に2mmの間隔位置まで近づけ、この状態でシリコン基板17を前後・左右にゆっくり移動させながら10分間ダイヤモンドの合成を行なった。その結果、シリコンの基板17全体に厚さ約100Åのダイヤモンド膜が得られた。得られたダイヤモンド膜をX線回折、ラマン分光で調べたところ、ダイヤモンドのみのピークが検出され、真実のダイヤモンドであることがわかった。

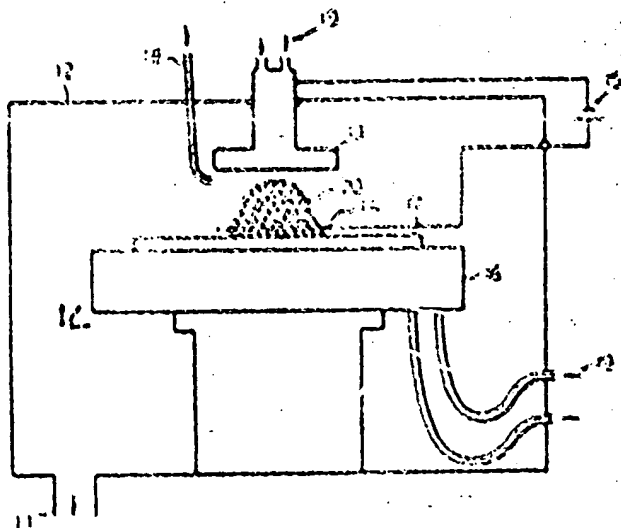
実施例2

実施例1でのダイヤモンド気相合成装置を用い

て、 $15\text{mm} \times 15\text{mm} \times 0.5\text{mm}$ のシリコンウェハ（基板）を用い、基板ホルダ15を前後・左右には移動させずに、実施例1での装置条件で24時間ダイヤモンドの合成を行なった。24時間の合成中、放電の状態が大きく変化することなく、また、放電が停止することもしなかった。得られたダイヤモンド膜の厚さは約 1.2mm であった。さらに、X線分析、ラマン分光で調べたところ、成長のダイヤモンドであることがわかった。

（発明の効果）

本発明によれば、直流プラズマCVD法でノック・アップ極を用い、基板をこの極極近傍で固定して設置することによって、従来の方法では 300nm 厚さまでしか成長しえなかったものが 1.2mm の厚さまで、さらにこれ以上の厚さのダイヤモンド膜を合成できる。また、ノック・アップ極と基板とは離れているので、基板を移動させることができ、従来の極サイズ以上の基板には製造できなかったのに対してより大面積の製造が可能となった。



本発明のダイヤモンド合成装置の概略図

第1図

- 11…電源
- 12…ノック・アップ極
- 13…放電極
- 14…極極（ノック・アップ極）
- 15…基板ホルダ
- 16…基板
- 17…ダイヤモンド

4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明に係るダイヤモンド気相合成装置の概略図であり、

第2図は、従来のダイヤモンド気相合成装置の概略図である。

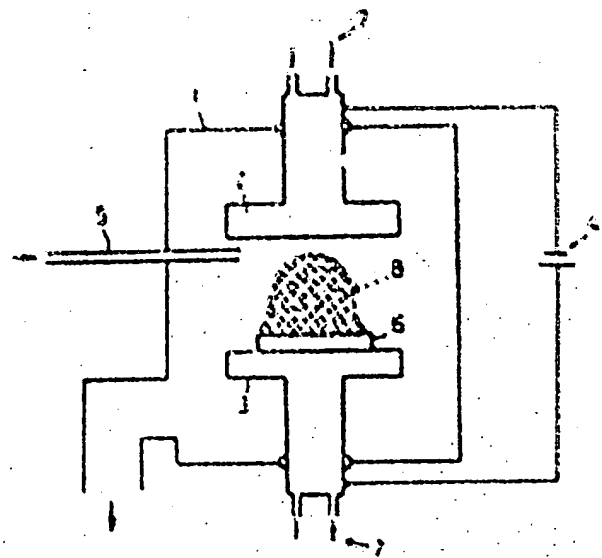
- 12…チャンバ、 13…放電極、
- 14…極極（ノック・アップ極）、
- 15…電源、 16…基板ホルダ、
- 17…基板、 20…放電極。

特許出願人

富士通株式会社

特許出願代理人

弁護士 青木 組
 弁護士 酒 井 和 之
 弁護士 石 田 敬
 弁護士 山 口 利 之
 弁護士 西 山 隆 也



従来のダイヤモンド合成装置の概略図

第2図